

Veröffentlichungsnummer:

0 293 600 A1

© EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88106810.0

(5) Int. Cl.4: C04B 35/02 , C04B 35/10

(2) Anmeldetag: 28.04.88

(3) Priorität: 07.05.87 DE 3715178

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.12.88 Patentblatt 88/49

Benannte Vertragsstaaten:
AT FR GB IT NL

Anmelder: VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin - Bonn Postfach 2468
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
D-5300 Bonn 1(DE)

② Erfinder: Wilkening, Siegfried, Dr. Waldstrasse 17
D-5303 Alfter-Oedekoven(DE)

- (S) Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Oxid -Kohlenstoff-Steins.
- ⑤ Die Beständigkeit eines feuerfesten Oxid-Kohlenstoff-Steines hängt neben dem Mischungsverhältnis Oxid/Kohlenstoff und der individuellen Beständigkeit seiner Komponenten, insbesondere von der art der Vermischung und Fabrikation ab. Durch das neue Verfahren soll es möglich werden, Oxid und Kohlenstoff so zu vermischen und zu verbinden, daß sich insbesondere großformatige Feuerfestblöcke mit hoher Festigkeit, hoher Dichte und optimaler Widerstandsfähigkeit gegen gasförmige und flüssige Medien herstellen lassen.

Feinteiliges, refraktäres Oxid und/oder das entsprechende Hydroxid wird zunächst in geschmolzenem Teerpech dispergiert. Die Oxid-Pech-Masse wird einem Verkokungsprozeß bei Temperaturen bis zu 1700°C unterworfen. Anschließend erfolgt eine Aufbereitung des entstandenen Sinterproduktes zu Komfraktionen, durch Zerkleinern und Klassieren. Diese Kornfraktionen werden mit einer Mischung aus feinteiligem Oxid und/oder Hydroxid und Pech zu einer grünen formbaren Masse gebunden. Die Masse wird zu Formkörpern gepreßt und abschliessend gebrannt. Die Kohlenstoffgehalte des fertigen Steines liegen zwischen 10 und 50 Gew.-%. Den Oxid-Pech-Massen können zur Verbesserung z.B. der Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit des fertigen Steines, Kohlenstoff- oder Metallpulver zugesetzt werden.

Aprocess for manufacturing a refractory oxidia, carbon containing brick is disclosed No pre sintered material is published.

EP 0 293 600 A1

Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Oxid-Kohlenstoff-Steins.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, eisen- und - schlackenresistenten Steines aus refraktären Oxiden und/oder den entsprechenden Hydroxiden und Kohlenstoff für die Auskleidung metallurgischer Gefäße.

Feuerfeste Produkte aus Oxid-Kohlenstoff-Mischungen sind in verschiedenen Formen bekannt. In den sogenannten Teer-Dolomit- und Teer-Magnesia-Steinen wird ein Versatz aus gebranntem Dolomit, gebranntem Magnesit oder Sintermagnesia mit Teer oder Pech gebunden. Der Bindeteer oder das Bindepech wird durch Tempern und höheres Erhitzen in Bindekoks umgewandelt. Auch kalt und warm härtbare Kunstharze mit relativ hoher Koksausbeute werden als Bindemittel anstelle von Teer und Pech für diesen Zweck verwendet. Zur Erhöhung der Schlackenbeständigkeit werden solchen Steinen zusätzlich feine Grafit- und Kokspulver zugemischt, in der Praxis bis ca. 20 Gew.-%. In den kohlenstoffgebundenen Oxidsteinen können auch andere Oxide als die oben erwähnten als Grundmaterial dienen, wie z.B. Sinteraluminiumoxid, -zirkoniumoxid oder -mullit.

Eine andere Gruppe sind keramisch gebundene Feuerfeststeine, die einen Zusatz an Kohlenstoff oder Naturgrafit erhalten. Die Ton-Grafit-Massen, die vorwiegend für die Herstellung von Schmelztiegeln verwendet werden, sind ein bekanntes Beispiel für diese Gruppe.

In bezug auf Kohlenstoffsteine hat es sich für einige Anwendungsgebiete, z.B. in Berührung mit Roheisen, als vorteilhaft erwiesen, diesen feinteilige Oxide, insbesondere Aluminiumoxid, in Mengen von bis zu ca. 10 Gew.-% zuzusetzen.

Dieser kurze Überblick zeigt, daß an sich Mischungen aus Feuerfestoxiden mit Kohlenstoffmaterialien in verschiedenen Verhältnissen bekannt sind. Die Resistenz eines Oxid-Kohlenstoff- Kombinationssteines hängt nun nicht allein von seinem Mischungsverhältnis Oxid/Kohlenstoff und der individuellen Beständigkeit seiner Komponenten ab, sondern auch von der Art seiner Vermischung und Fabrikation. In der Fertigung großformatiger Feuerfestblöcke muß ferner berücksichtigt werden, daß dafür erfahrungsgemäß gröbere Komfraktionen erforderlich sind.

Das der Erfindung zugrunde liegende Ziel besteht darin, Oxide und Kohlenstoff in der Weise zu vermischen, und zu verbinden, daß einerseits eine optimale Widerstandsfähigkeit gegen gasförmige und flüssige Medien in den metallurgischen Aggregaten gewährleistet wird und sich andererseits großformatige Feuerfestblöcke herstellen lassen.

25

Erfindungsgemäß wird dieses dadurch erreicht, daß zunächst das feinteilige, pulverförmige Feuerfestoxid in geschmolzenem Teerpech dispergiert wird. Die Konsistenz der Oxid-Pech-Masse kann zähflüssig bis teigig sein, d.h. sie kann einerseits so fließfähig sein, daß sie Behälterräume im Fließzustand ausfüllt, oder andererseits so plastisch sein, daß sie mit Hilfe eines Extruders zu Ballen geformt werden kann. Ein Mischungsverhältnis zwischen Oxid und Pech läßt sich nicht allgemein angeben. Es hängt ab von der Feinheit und Saugfänigkeit des Oxids und von dem Erweichungspunkt bzw. der Viskosität des verwendeten Bindepechs. Erfahrungsgemäß liegt der Bindemittelanteil zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent. Die Mischung muß nicht allein aus Oxid und Pech bestehen. Den Oxid-Pech-Massen können Kohlenstoff- oder Metallpulver zur Beeinflussung bestimmter Eigenschaften zugesetzt werden. Mit Zusätzen von Grafitpulvern, z.B. in Mengen von 5 - 20 Gew.-%, wird die Wärmeleitfähigkeit angehoben. Zur Erhöhung des Kohlenstoffanteils in der Mischung wird beispielsweise Petrolkokspulver oder Ruß zugegeben. Ein Zusatz von metallischem Siliciumpulver bis zu 20 Gew.-% ist vorteilhaft, wenn die Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit des daraus später hergestellten Produktes verbesser werden soll.

Die Oxid-Pech-Massen oder solche mit den genannten Zusätzen werden einem Verkokungsprozeß in reduzierender Atmosphäre unterworfen. Dazu dienen Ringbrenn- oder Tunnelöfen, wie sie allgemein für die Carbonisierung von Kohlenstoffelektroden verwendet werden. Fließfähige Massen werden in mit Papier oder Pappe ausgeschlagenen, hitzebeständigen, eventuell zerlegbaren Stahlkästen carbonisiert. Teigige, zu Ballen abgeformte Massen können direkt oder mit Papier umhüllt in eine Kokspulver-Packmasse eingebettet werden. Die Aufheizgeschwindigkeit der Oxid-Pech-Massen beträgt zwischen 200 und 600°C weniger als 20°C/h, bevorzugt sogar weniger als 5°C/h. Die niedrige Aufheizrate garantiert eine hohe Koksausbeute des Pechs und eine niedrige Porosität und hohe Festigkeit der verkokten Masse. Es ist überhaupt ein erstrangiges Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, durch Beschaffenheit des Oxids, der Zusätze und des Pechbinders sowie durch die thermische Behandlung im Brennofen ein Maximum an Festigkeit und Dichte des gebrannten Zwischenprodukts zu erreichen. In den meisten Fällen genügt eine Endtemperatur des Carbonisierungs- und Glühprozesses von 950 - 1000°C; jedoch ist in einigen Fallen aus Gründen der thermischen Stabilität des carbokeramischen Produktes oder auch z.B. wegen der Umwandlung von zugesetztem Siliciumpulver in β-Siliciumcarbid eine Erhitzung der Masse über 1000°C notwendig.

Nach dem Carbonisierungs- und Glühprozeß oder dem sogenannten Brennen wird die feste Oxid-Kohlenstoff-Masse gebrochen und zu Kornfraktionen aufbereitet. Aus den Kornfraktionen wird ein Füller dichter Packung aufgebaut, der als Pulver- oder Staubfraktion das bereits zuvor verwendete Oxid oder Oxid mit Zusätzen enthält. Der Füller, bestehend aus den Oxid-Kohlenstoff-Kornfraktionen sowie dem freien, ungebundenen Oxid als feinste Kornfraktion wird mit Pech als Bindemittel zu einer formbaren, sogenannten grünen Masse gemischt. Diese wird auf beheizten Vibrations- oder Hydraulikpressen zu Blöcken, Platten oder anderen Formkörpern verdichtend geformt. Die grünen Formkörper werden wie künstliche Kohlenstofferzeugnisse oder in der Weise wie oben beschrieben carbonisiert oder gebrannt. Die Kohlenstoffgehalte in den Oxid-Kohlenstoff-Steinen können zwar beliebig zwischen 10 und 50 Gew.-% eingestellt werden, bevorzugt werden jedoch Kohlenstoffgehalte zwischen 15 und 25 Gew.-%.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden carbokeramische Steine von extrem hoher Homogenität geschaffen, die sich in be stimmten Anwendungsbereichen durch überlegene Beständigkeit auszeichnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ferner vor allem für synthetische Refraktäroxide, die in feinteiliger Form erzeugt werden, wie beispielsweise Aluminiumoxid (Al₂O₃), Titanoxid (TiO₂) oder Magnesiumoxid (MgO). Für den Einsatz vorstehender Oxide für hochwertige Feuerfesterzeugnisse werden sie gewöhnlich agglomeriert, einer Hochtemperatursinterung unterzogen und dann wieder zu Kornklassen aufbereitet. Die Überführung der pulvrigen Oxide in Sintergranulat ist energieintensiv und sehr kostenaufwendig. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser, das oxidische Grundmaterial enorm verteuernde Aufwand für die Stückigmachung und Sinterung nicht erforderlich.

Im folgenden wird ein Durchführungsbeispiel für die Verwendung von feinteiligem Aluminiumoxid beschrieben.

Nachgemahlenes Hütten-Aluminiumoxid mit einer Korngröße kleiner 100 µm wird mit einem Teerpech, dessen Erweichungspunkt nach Kraemer & Sarnow 75°C beträgt, im Gewichtsverhältnis 3:1 bei 170°C gemischt. Die noch fließfähige Masse wird in Weißblechbehälter gefüllt und, eingebettet in Koksgrus, bis 1000°C gebrannt, wobei die Aufheizgeschwindigkeit zwischen 4 und 6°C/h liegt. Der gebrannte Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Sinterkuchen hat eine Rohdichte von rd. 2,0 g/cm³, eine wahre Dichte von 3,28 g/cm³, eine Druckfestigkeit von rd. 40 N/mm² und einen Kohlenstoffgehalt von 19 Gew.-%. Der Sinterkuchen wird gebrochen und zu Kornfraktionen <1, 1 - 4, 4 - 8 und 8 - 16 mm aufbereitet. Die Rohdichte der Kornfraktionen liegt zwischen 2,7 und 3,2 g/cm³. Mit diesen Al₂O₃-C-Kornfraktionen wird unter Zusatz des bereits erwähnten feinteiligen Aluminiumoxids die Rezeptur eines neuen Füllermaterials erstellt, in der etwa folgende Anteile enthalten sind:

35	Feinteilige	s Al ₂ 0 ₃					=	20	Gew%
	Al ₂ O ₃ -C-Mate	erial		<	1	mm	=	20	Gew%
	n .	**	1	_	4	mm	=	20	Gew%
	••	**	4	-	8	mm	=	30	Gew%
40	11	**	8	-:	L6	mm	=	10	Gew%

Der vorstehende Füller wird mit einem Pech von 75 °C Erweichungspunkt bei 170 - 180 °C vermischt. Der Pechzusatz beträgt 15 Gew.-%. Die grüne pechgebundene Masse wird bei 160 °C auf einem Vibrationsverdichter zu Blöcken geformt und erreicht eine Abformdichte von 2,55 g/cm³. Die grünen Formkörper werden ähnlich wie Kohlenstoffsteine bis 1100 °C mit einer Aufheizrate von ca. 5 °C/h gebrannt.

Die gebrannten Steine haben nachstehende durchschnittliche Eigenschaften:

Al₂O₃-Gehalt 79 Gew.-%

Kohlenstoffgehalt 21 Gew.-%

Wahre Dichte 3,2 g/cm3

Rohdichte 2,5 g/cm³

Porosität 22 %

Gasdurchlässigkeit 0,2 nPm

Druckfestigkeit 29 N/mm²

Wärmeleitfähigkeit 4,6 W/mK

Roheisen- und Stahlbeständigkeit: Kein sichtbarer Angriff durch Stahlschmelze bei 1550°C im Tauchtest.

EP 0 293 600 A1

Schlackenbeständigkeit: Kein sichtbarer Angriff durch Hochofenschlacke bei 1550°C im Bechertest.

In dem vorstehenden Ausführungsbeispiel wurde das Ausgangsmaterial für den carbokeramischen Stein, nämlich das Al₂O₃-C-Sintergranulat, aus feinteiligem calciniertem Aluminiumoxid hergestellt. Man kann aber auch zur Erzeugung des Al₂O₃-C-Sintermaterials von getrocknetem Aluminiumhydroxid, Al(OH)₃, ausgehen. In diesem Falle erspart man sich die Calcinierung des Hydroxids zum Oxid und vereinigt die Entwässerung des Hyxdroxids mit der Carbonisierung des Pech- oder Teerbinders. Diese Kombination ist möglich, weil die Entbindung des Hyxdroxidwassers größtenteils unterhalb der Temperatur geschieht, bei der Wasserdampf mit dem Bindekohlenstoff zu Wassergas (CO + H₂) reagiert. Die Wassergasreaktion setzt bei ca. 600°C ein. Bei dieser Temperatur sind nur noch unbedeutende Reste von an das Oxid gebundenen OH-Gruppen vorhanden, die einen sehr geringen Kohlenstoffverlust hervorrufen.

In bezug auf das erwähnte Aluminiumhydroxid sei ein Beispiel angegeben: 78 Gew.-% getrocknetes Aluminiumhydroxid (Korngröße <125 µm) werden mit 2 Gew.-% Petrolkokspulver und 20 Gew.-% Pech (Erweichungspunkt 90°C) bei 180°C gemischt. Die Masse wird in der bereits dargelegten Weise gebrannt. Man erhält ein ebenfalls ausreichend dichtes Sintermaterial mit rd. 81 Gew.-% Al₂O₃ und rd. 19 Gew.-% Kohlenstoff.

Eine ähnliche Verarbeitung wie die von Al(OH)3 ist mit gefälltem und getrocknetem Magnesiumhydroxid, Mg(OH)2, möglich. Ebenfalls können auch hochwertige, getrocknete Tone nach dem beschriebenen Verfahren in kohlenstoffgebundene Schamotte übergeführt werden.

Denkbar sind auch andere Stückigmachungsverfahren, wie z.B. die Heißbrikettierung oder Heißpelletierung. Da die carbonisierten Oxid- bzw. Hydroxid-Pech-Gemische aufgrund des Kohlenstoffgehaltes elektrisch leitfähig sind (spezif. elektrische Widerstände des Sintergutes zwischen 500 und 2000 μΩm), kann zur Erzielung hoher Glühtemperaturen von über 1200°C in reduzierender Atmosphäre die elektrische Widerstandscalcinierung angewendet werden. Die Calciniertemperaturen dürfen allerdings nicht die carbothermischen Reduktionstemperaturen der Oxide überschreiten.

Ansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, eisen- und schlackenresistenten Steines aus refraktären Oxiden und/oder den entsprechenden Hydroxiden und Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren aus folgenden Schritten besteht:
- A. Mischen des feinteiligen refraktären Oxides und/oder des entsprechenden Hydroxides mit Pech zu einer homogenen grünen Masse,
- B. Verkoken und Glühen der grünen Masse zu einem festen, thermisch stabilen Sinterprodukt aus Oxid und Kohlenstoff,
 - C. Zerkleinern und Klassieren des Sinterproduktes,
- D. Binden des zu Kornfraktionen aufbereiteten Sinterproduktes mit einer Mischung aus Oxid und/oder entsprechendem Hydroxid und Pech,
 - E. Verdichten der so erhaltenen Masse zu einem Formling,
 - F. Brennen des grünen Formlings in reduzierender Atmosphäre zu einem feuerfesten Stein.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung aus Oxid und/oder Hydroxid und Pech im Verfahrensschritt A Koks-, Grafit- und/oder Siliziumpulver in einer Gesamtmenge bis zu 50 Gew.-% zugesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Koks-, Grafit- und/oder Siliziumzusätze enthaltende Sinterprodukt in Schritt D mit pechhaltigen Mischungen gebunden wird, deren Zusammensetzung nach dem Brennprozeß E derjenigen des Sinterproduktes nach Schritt B entspricht.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung aus Oxid und/oder entsprechendem Hydroxid und Pech nach Verfahrensschritt A der Bindemittelanteil 15 bis 40 Gew.-% beträgt.
- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung der grünen Masse in Schritt B bis zu Temperaturen von 1700 °C erfolgt, wobei die Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 200 bis 600 °C 2 bis 20 °C/h beträgt.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung der grünen Masse in Verfahrensschritt B durch elektrische Widerstandserhitzung erfolgt.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als refraktäre Oxide feinteilige reine Oxide, wie z.B. Aluminium-, Magnesium-, Silizium-, Titan- und/oder Zirkoniumoxid oder feinteilige oxidische Feuerfestrohstoffe, wie z.B. calcinierter Bauxit, Mullit, Zirkonsand oder ähnliche Oxidmischungen verwendet werden.

25

EP 0 293 600 A1

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxidische Vorstoffe getrocknetes Aluminium- oder Magnesiumhydroxid oder hochwertige, getrocknete Tone eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale

Korngröße der eingesetzten Oxide bzw. Hydroxide 150 um nicht überschreitet.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kornfraktionen des aufbereiteten Sinterproduktes Korngrößen von 0 bis 16 mm aufweisen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

88 10 6810

	EINSCHLÄGIGE I	· covered == covered		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments n der maßgeblichen	nit Angabe, soweit erforderlich, Feile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 248 125 (HARIM LTD) * Ansprüche 1-6; Seite		1-10	C 04 B 35/02 C 04 B 35/10
A	DE-A-3 307 149 (VGT / * Ansprüche 1-5; Seite Seite 6, Absatz 2 *	AG) e 5, Absatz 4 –	1-10	
Α	EP-A-0 096 508 (SHIN/CO., LTD) * Ansprüche 1-4 *	AGAWA REFRACTORIES	1-10	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			•	C 04 B
Der	vorliegende Recherchenbericht wurde f			Prüfer
[Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 02-08-1988	LUI	ETHE H.

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument